

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-200052

(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl. C08G 69/28
C08G 69/46

(21)Application number : 2000-012879 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
(22)Date of filing : 21.01.2000 (72)Inventor : TANAKA KAZUMI
KUROSE HIDEYUKI

(54) CONTINUOUS PREPARATION METHOD OF POLYAMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method in which a mixture of a diamine component and a dicarboxylic acid component which have a regulated balance between the moles of the two components and which substantially do not undergo an amidation reaction is supplied to a continuous polymerization reactor to continuously and suitably prepare a polyamide by using a batch mass weighting method which ensures regulation of the mole balance between the diamine component and the dicarboxylic acid component to be charged.

SOLUTION: This continuous preparation method of a polyamide by apolycondensation of a xylylene diamine and a dicarboxylic acid component comprises the following steps of: (1) weighting a diamine and a dicarboxylic acid, adding them and preparing a slurry solution comprising the diamine and the dicarboxylic acid which substantially do not undergo an amidation reaction; (2) continuously supplying the slurry solution comprising the diamine and the dicarboxylic acid to a continuous polymerization reactor, heating the same to accelerate the amidation reaction and heating the same at a temperature equal to or over the melding point of the resulting polyamide; and (3) further increasing the polymerization degree of the polyamide at a temperature equal to or over the melting point of the polyamide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-200052

(P2001-200052A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 G 69/28

69/46

識別記号

F I

C 0 8 G 69/28

69/46

テマコード (参考)

4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-12879 (P2000-12879)

(22) 出願日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 田中 一實

新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工業所内

(72) 発明者 黒瀬 英之

新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドの連続製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、ジアミン成分とジカルボン酸成分の仕込みのモルバランスが確実に制御できる回分式質量計量法を用いて、モルバランスが調整された、実質的にアミド化反応が起っていないジアミン成分とジカルボン酸成分の混合物を連続式重合器に供給し、ポリアミドを好適に連続的に製造する方法を提供することにある。

【解決手段】 下記の工程を含むキシリレンジアミンとジカルボン酸成分を重縮合してなるポリアミドの連続製造方法。

(1) ジアミンとジカルボン酸をそれぞれ計量した後添加し、実質的にアミド化反応が起っていないジアミンとジカルボン酸から成るスラリー溶液を調整する工程、

(2) 連続式重合器にジアミンとジカルボン酸から成るスラリー溶液を連続的に供給、加熱しアミド化反応を進め、生成するポリアミドの融点以上に加熱する工程、

(3) ポリアミドの融点以上で、ポリアミドの重合度を更に高める工程

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 キシリレンジアミンを 80 モル%以上含むジアミン成分とジカルボン酸成分を重縮合してなるポリアミドを製造する方法において、(1) ジアミン成分の質量を計量した後に回分式調整槽に供給し、当該回分式調整槽中の液状のジアミン成分を攪拌しつつ、所望のモルバランスが達成される様にジカルボン酸成分の質量を計量した後添加し、実質的にアミド化反応が起っていないジアミンとジカルボン酸から成るスラリー溶液を調整する工程、(2) 系外への気相成分の留出がなく、かつ気液相の緊密混合が達成される連続式重合器にジアミンとジカルボン酸から成るスラリー溶液を連続的に供給、加熱しアミド化反応を進め、生成するポリアミドの融点以上に加熱する工程、(3) ポリアミドの融点以上で、アミド化反応により生成する縮合水をポリアミドから分離除去しつつ、ポリアミドの重合度を更に高める工程を含むことを特徴とするポリアミドの連続製造方法。

【請求項 2】 質量計量器が設置された計量槽を用いて、ジアミン成分およびジカルボン酸成分の質量を計量することを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 3】 回分式調整槽中の液状のジアミン成分にジカルボン酸成分を添加する際および添加後、ジアミン成分およびスラリー溶液の温度をジアミン成分の凝固点以上でかつ 80℃以下の温度に保つことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 4】 回分式調整槽中で調製されるスラリー溶液中の水分濃度が 0.7 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 5】 回分式調整槽中の液状のジアミン成分にジカルボン酸成分を添加する際および添加後、ジアミン成分およびスラリー溶液をジアミン成分の凝固点以上でかつ 80℃以下の温度に保ち、更にスラリー溶液中の水分濃度を 0.7 質量%以下に保つことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 6】 回分式調整槽に供給されるジアミン成分とジカルボン酸成分のモルバランスを設定するに際し、アミド化反応により生ずる縮合水とともに反応系外に留出するジアミン成分に見合う分だけジアミン成分を過剰に供給することを特徴とする請求項 1 ～ 5 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 7】 キシリレンジアミンの 50 モル%以上がメタキシレンジアミンであり、ジカルボン酸成分の 50 モル%以上がアジピン酸であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 8】 回分式調整槽を 2 基以上交互に使用し、ジアミン成分とジカルボン酸成分から成るスラリー溶液を、連続的に請求項 1 に記載の (2) の工程の連続式重合器に供給することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 7

に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 に記載する (2) の工程において、ジアミン成分とジカルボン酸成分から成るスラリー溶液と共に、スラリー溶液中の水分濃度が 0.3 質量%以上、1.0 質量%以下となるように水を連続式重合器に供給することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 8 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 10】 請求項 1 に記載する (3) の工程で分離除去された縮合水から、分縮によりジアミン成分を回収し、同 (2) の工程においてジアミンとジカルボン酸から成るスラリー溶液と共に連続式重合器にリサイクルすることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 9 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 11】 請求項 1 に記載する (2) の工程において、連続式重合器が、密閉構造である横型の 2 軸攪拌混合器であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 10 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【請求項 12】 請求項 1 に記載する (3) の工程において、ポリアミドの数平均分子量が 10000 以上になってから、アミド化反応により生成する縮合水をポリアミドから分離除去することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 11 に記載のポリアミドの連続製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリアミドの連続製造方法に関する。更に詳しくは、回分式調整槽でキシリレンジアミンを主体とするジアミン成分にジカルボン酸成分を添加し、実質的にアミド化反応が起っていないスラリー溶液を調整した後、連続式重合機に供給するポリアミドの連続製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ジアミン成分とジカルボン酸成分とから合成されるポリアミドの製造において、所定の重合度を達成するために、ジアミン成分とジカルボン酸成分のモルバランスの制御が非常に重要である。モルバランスが所定の値のポリアミドを得るためには、当然原料であるジアミン成分およびジカルボン酸成分の仕込み精度と、反応中のジアミン成分の留出防止に注意が払われる。回分式重合は連続式重合と比較しモルバランスの制御という点では明らかに有利であるが、熱履歴が小さく、工業的に有利な連続式重合の検討もなされている。

【0003】 ナイロン塩あるいはその水溶液を重合器への供給原料とするときは、ポリアミド構成成分の仕込み精度は pH 調整により保証されるが、ナイロン塩あるいはその水溶液を供給原料とすることに起因する問題点がある。ナイロン塩の水溶液の場合、約 50% のナイロン塩水溶液を加圧下に加熱し、ジアミン成分の留出を抑えながら均一相で重縮合を進め、ジアミン成分を固定化したのち系内の水蒸気を徐々に放圧し、最終的に常圧もしくは減圧とし重縮合を完結させるが、連続式重合では重

合度に応じ通常 2～3 工程から成る。

【0004】第 1 工程はナイロン塩水溶液を供給しプレポリマーまで重合を進める工程であり、第 2 工程以降では水とプレポリマーが分離され、かつプレポリマーの重合度が更に高められ所定重合度が達成される。ナイロン塩の水溶液を出発原料とする連続式重合方法は、特公昭 44-22510 公報、特公昭 49-20640 公報、特公昭 56-46487 公報、特公平 5-52333 号公報等に数多くの技術が開示されている。しかし、重合初期において溶媒である水の留出を防ぐため高度の耐圧容器等が必要になり、最終的に溶媒である多量の水と縮合水を除去しなければならず、このとき発泡および水の蒸発潜熱によるポリマー溶液の固化等様々な不都合を回避するための対策が必要である。また、多量の水を除去するため多量の熱エネルギーを必要とする等、技術的にも経済的にも課題が多い。ナイロン塩を供給原料とする連続式重合方法に関し、特公昭 44-3838 公報に提案されているが、ナイロン塩の単離、精製工程が必要であり、効率の良い方法とは言いがたい。

【0005】ナイロン塩およびナイロン塩の水溶液を供給原料としない連続式重合方法が特表平 10-509760 公報に開示されている。この方法は熔融状態にあるジカルボン酸成分もしくはジカルボン酸過剰成分を多段反応器に供給し、第 2 段以降でジアミン成分を供給し、モルバランスを近赤外分光計を利用したフィードバックシステムで制御するものである。ナイロン塩およびナイロン塩の水溶液とは異なり、連続的にモノマー成分を別々に連続式重合機に供給する場合、仕込み精度が課題であり、流量ポンプ等ではポリアミドの重合度を制御するに十分なモルバランスの制御精度を達成することは難しい。従って重合工程中でのモルバランスの検出と修正が必要となる。

【0006】ナイロン塩およびナイロン塩の水溶液以外に、ポリアミド構成成分の仕込みのモルバランスを制御する上で最も有利な方法は、ロードセル等の質量計量器を用いてジアミン成分およびジカルボン酸成分を別々に回分式にて質量を計量後、反応系に供給する方法である。例えば、熔融状態にあるジカルボン酸を質量計量器を用いて計量し、重合槽に供給した後、ジアミン貯槽を質量計量器を用いて計量しつつ、ジアミンを反応系に供給し、モルバランスを調整する方法が考えられる。この方法は特開昭 58-111829 公報等を開示されている様にナイロン塩を用いない常圧下の重合を実施する上で好適に利用可能である。しかし、ジカルボン酸の融点以上でジアミン成分を混合するときアミド化反応が顕著に進行し、また、最終的に連続式重合を実施する場合、回分式調整槽から連続式重合器に移行する際の滞留時間の差に起因する重合度変化が問題となり、この方法で調整されるジカルボン酸とジアミンの混合物（反応物）は連続式重合における安定な供給原料とは成り得ない。つ

まり、この方法は回分式重合においてのみ容易なる実施が可能となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ナイロン塩およびその水溶液を連続式重合器への供給原料として用いることなく、ジアミン成分とジカルボン酸成分の仕込みのモルバランスが確実に制御できる回分式質量計量法を用いて、モルバランスが調整された、実質的にアミド化反応が起っていないジアミン成分とジカルボン酸成分の混合物を連続式重合器に供給し、ポリアミドを好適に連続的に製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、キシリレンジアミンを 80 モル%以上含むジアミン成分とジカルボン酸成分からなる混合物が、溶媒の非存在下に特定温度および特定水分濃度において、アミド化反応が起らない極めて安定した均一な状態にあるスラリーとなることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】すなわち本発明は、キシリレンジアミンを 80 モル%以上含むジアミン成分とジカルボン酸成分を重合してなるポリアミドを製造する方法において、

(1) ジアミン成分の質量を計量した後に回分式調整槽に供給し、当該回分式調整槽中の液状のジアミン成分を攪拌しつつ、所望のモルバランスが達成される様にジカルボン酸成分の質量を計量した後添加し、実質的にアミド化反応が起っていないジアミンとジカルボン酸から成るスラリー溶液を調整する工程、(2) 系外への気相成分の留出がなく、かつ気液相の緊密混合が達成される連続式重合器にジアミンとジカルボン酸から成るスラリー溶液を連続的に供給、加熱しアミド化反応を進め、生成するポリアミドの融点以上に加熱する工程、(3) ポリアミドの融点以上で、アミド化反応により生成する縮合水をポリアミドから分離除去しつつ、ポリアミドの重合度を更に高める工程を含むことを特徴とするポリアミドの連続製造方法に関する発明である。

【0010】本発明で用いるポリアミド成分は、80 モル%以上がキシリレンジアミンであるジアミン成分とジカルボン酸成分である。キシリレンジアミンはメタ、パラおよびオルソキシリレンジアミンが例示でき、その混合比は任意に選択される。本発明においてキシリレンジアミンが好適に利用できる理由として、沸点がポリアミド融点より高いことが上げられる。モルバランスが所定の値を有するポリアミドを得るためには、当然原料であるジアミン成分およびジカルボン酸成分の仕込み精度の向上と、重合中のジアミン成分の固定化が課題であり、ジアミンの沸点がポリアミドの融点より高い事は、ジアミンを固定化しモルバランスを制御する上で極めて有利に働く。

【0011】キシリレンジアミン以外のジアミン成分としてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミ

ン、1-3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が例示できる。ジカルボン酸成分としては、アジピン酸、琥珀酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。これらのジカルボン酸は単独でも2種以上混合しても使用可能である。得られるポリアミドの実用的な物性から考えて、特に50モル%以上がアジピン酸であるジカルボン酸成分が好適に使用できる。また、ジアミン成分およびジカルボン酸成分以外のポリアミド構成成分は、カプロラクタム、バレロラクタム、ラウロラクタム、ウンデカラクタム等のラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸を例示することが出来き、本発明の最大の特徴である実質的にアミド化反応が起っていないスラリー溶液を調整する上で、障害とならない範囲で適時使用可能である。

【0012】重合反応終了後のポリアミドのモルバランス（以下「ポリアミドのモルバランス」ということがある）はジアミン成分過剰、ジカルボン酸成分過剰および等モルいずれも任意に選択されるが、一般的には目的とするポリアミドのモルバランスを達成するため、ポリアミド原料の仕込みモルバランスについては、アミド化反応により生じる縮合水とともに反応系外に留出するジアミン成分に見合う分だけジアミン成分を過剰に設定することが好ましい。本発明においてジアミン成分およびジカルボン酸成分の質量を計量する場合、ロードセル、天秤等の質量計量器が好適に利用可能であり、質量計量器が設置された計量槽にジアミン成分およびジカルボン酸成分を貯め込み、計量槽の質量を計量しつつ回分式調整槽にジアミン成分およびジカルボン酸成分を所定量供給する方法が例示できる。

【0013】回分式調整槽中の液状のジアミン成分にジカルボン酸成分を添加する際及び添加後、ジアミン成分およびスラリー溶液の温度をジアミン成分の凝固点以上でかつ80℃以下に保つことが好ましい。ジアミン成分の凝固点以下のとき、系内の均一な攪拌混合が困難であり、またスラリー溶液を重合器に供給する上で好ましくない。ジアミン成分およびスラリー溶液の温度が80℃を超えると、ナイロン塩の生成反応が顕著となり中和熱が蓄積し系内の温度が急激に上昇し、ナイロン塩の生成反応がより加速される。また、ナイロン塩はスラリー溶液ではなく顆粒状であるため、系内の均一な攪拌混合が阻害される。この様な急激な温度上昇および局所過熱によりアミド化反応が始まり、縮合水が系内に放出される。ナイロン塩の生成反応には水が触媒的に働くため、結果的にナイロン塩の生成とアミド化反応が止めど無く進行する。当然ポリアミドを均一な液相状態とするには充分な熱は与えられないため、系内は塊状となり、均一な攪拌混合は完全に不可能となる。

【0014】実質的にアミド化反応が起っていないジア

ミン成分とジカルボン酸成分から成る均一で安定なスラリー溶液を得る上で、回分式調整槽中の液体状態のジアミン成分にジカルボン酸成分を添加する際および添加後、溶媒をあえて添加する必要はなく、本発明は溶媒の非存在下で実施可能である。回分式調整槽中で調製されるスラリー溶液中の水分濃度は、0.7質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは0.5質量%以下である。水分濃度が0.7質量%を超えると、ナイロン塩の生成反応には水が触媒的に働くため、ジアミン成分およびスラリー溶液の温度が80℃以下であっても、ナイロン塩の生成反応が顕著となり中和熱が蓄積し系内の温度が急激に上昇し、ナイロン塩の生成反応がより加速される。従って上述の様にアミド化反応が始まり、縮合水が系内に放出されナイロン塩の生成とアミド化反応が止めど無く進行する。当然ポリアミドを均一な液相状態とするには充分な熱は与えられないため、系内は塊状となり、均一な攪拌混合は完全に不可能となる。

【0015】回分式調整槽に供給されるジアミン成分は液体であっても固体であってもかまわないが、取り扱い上および上記と同様の理由により、ジアミン成分の温度は凝固点以上でかつ80℃以下の液体が好ましい。また上記と同様の理由により、水分濃度が低いことが望ましいが、通常ジアミンは蒸留により精製されているため、一般工業品であれば本発明において充分使用可能な水分濃度であり、特段の脱水操作を追加する必要は無い。この様なジアミン成分の質量を所定量に質量計量器で計量し、回分式調整槽に供給するが、この操作は、窒素等不活性ガス中で実施されることが望ましい。回分式調整槽に供給されるジカルボン酸成分は液体であっても固体であってもかまわないが、上記と同様の理由により、ジカルボン酸成分の温度は80℃以下が好ましい。また上記と同様の理由により、水分濃度が低いことが望ましいが、通常の工業品であれば0.1~0.2質量%の水分濃度であり、本発明において充分使用可能である。この様なジカルボン酸成分の質量を所定量に質量計量器で計量し、回分式調整槽に供給するが、この操作は、窒素等不活性ガス中で実施されることが望ましい。

【0016】本発明で用いられる回分式調整槽は、均一なスラリー溶液が調整できる攪拌能力および攪拌動力を有するものであれば良く特に限定されない。またポリアミドが酸化されるのを避けるため、スラリー溶液中の酸素を極力少なくする目的で、窒素等不活性ガスで系内を置換できる構造であることが望ましい。回分式調整槽で調整したスラリー溶液を、ポリアミドを製造する際の供給原料として重合器に供給する場合、回分式調整槽を2基以上設置し交互に使用することで連続的な供給が可能となり、連続式重合器への絶え間無い連続供給が可能となる。つまり、回分式調整槽内のスラリー溶液は実質的にアミド化反応が起っていない均一で安定なスラリー溶液であり、滞留時間にもなう性状変化が表れないた

め、回分式によるスラリー溶液調整工程つまり原料モルバランス調整工程から連続式による重合工程に容易に移行できる。

【0017】請求項1に記載する(2)の工程において、ジアミン成分はポリアミド中に固定化される。このときスラリー溶液調整工程で達成されたモルバランスを維持するため、スラリー溶液が供給される連続式重合器は外部への気相成分の留出がなく、かつ気液相の緊密混合が達成される構造であることが特に重要である。このため、系内は常圧から加圧状態に保たれ、必要であれば連続式重合器の供給口あるいは／および排出口にギャボンポンプ等の機器を設置し、シール構造とすることが望ましい。更に供給されたスラリー溶液を、得られるポリアミドの融点以上に流れ方向に順次昇温可能なことが必要である。この目的から特に横型の2軸攪拌混合機等が好適に使用可能である。また、均一な重合度のポリアミドを得る上で、連続式重合器における滞留時間を一定にすることが重要であり、スラリー溶液を供給する重合器はプラグフロー性も有する重合器であることが望ましい。

【0018】前記(3)の工程において、ポリアミドの重合度は所定値まで高められる。このとき、積極的に縮合水をポリアミドから水蒸気として分離除去するため、使用される連続式重合器はベント等の排気口を有し、ポリアミドの融点以上に保たれ、前記(2)の工程より低圧に保たれる。また、連続式重合器における滞留時間を一定にすることが重要であり、プラグフロー性も有する重合器であることが望ましい。この工程では連続重合器を2基以上用いて実施することも可能であり、その仕様および基数は目的とするポリアミドの重合度から設計される。あるいは、前記(2)の工程後に気液分離槽を設置し、前記(2)の工程で発生した縮合水の大部分を分離除去した後、常圧から減圧に保たれた連続式重合器を1基以上用いて実施することも好ましい。ポリアミドから分離除去された水蒸気からジアミン成分を回収するため、分縮器を設置し、更に回収されたジアミン成分を前記(2)の工程においてジアミンとジカルボン酸から成るスラリー溶液と共に連続式重合器にリサイクルすることも工業的に有利であり好ましい。

【0019】また、前述の様に水はスラリー溶液のナイロン塩生成反応を触媒するため、多量の中和熱が発生し、さらにはアミド化反応をも促進するため、前記

(2)の工程において連続式重合器にスラリー溶液とともに触媒として少量の水を添加することも反応を促進する上で極めて有利である。水の添加量は特に限定されないが、スラリー溶液中の水分濃度が0.3質量%以上、10質量%以下となるように添加するのが望ましい。上記0.3質量%未満ではその効果はあまり認められず、上記10質量%を超えると連続式重合器内での気相が多くなりジアミンの固定化に不利となるばかりか、ポリアミドと縮合水を分離する際、ポリアミドの飛散や固化等

の原因となり好ましく無い。

【0020】前記(3)の工程では、ポリアミドの数平均分子量が1000以上になってから、アミド化反応により生成する縮合水をポリアミドから分離除去することが好ましく、更に好ましくは2000以上である。数平均分子量を1000以上とすることによりポリアミド構成成分、特にジアミン成分のポリアミド中への固定化が充分に進みポリアミドからの留出量が抑えられ、ポリアミドのモルバランスを制御する上で極めて有利となる。数平均分子量の上限は特に限定されない。

【0021】

【発明の効果】本発明に係るポリアミドの連続製造方法によって以下の効果が得られる。

(イ) ナイロン塩の水溶液を連続式重合器への供給原料としないため、高度な加圧仕様の重合器を使用する必要がない。

(ロ) ナイロン塩の水溶液を原料としないため、多量の水を除去する際のポリアミドの発泡、固化等が回避でき、更に溶媒としての水を除去するためのエネルギー損失がない。

(ハ) 原料であるジアミン成分およびジカルボン酸成分の仕込みが回分式の質量計量法を用いて確実に制御できるため、仕込みのモルバランスの制御精度が向上する。

【0022】

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。なお本発明における評価のための測定は以下の方法によった。

(イ) 末端アミノ基濃度

ポリアミドを精秤し、フェノール/エタノール=4/1容量溶液に20~30℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、攪拌しつつ0.1モル/リットル(以下リットルを「L」と記す)塩酸水溶液で中和滴定して求めた。

(ロ) 末端カルボキシル基濃度

ポリアミドを精秤し、ベンジルアルコールに窒素気流下160~180℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、窒素気流下80℃以下まで冷却し、攪拌しつつメタノールを10cc加え、0.1モル/L水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して求めた。

【0023】(ハ) 数平均分子量

末端アミノ基濃度および末端カルボキシル基濃度から次式により求めた。

数平均分子量 = $2 \times 10^6 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$

($[\text{NH}_2]$ は末端アミノ基濃度 ($\mu\text{eq/g}$)、 $[\text{COOH}]$ は末端カルボキシル基濃度 ($\mu\text{eq/g}$) を表す。)

(ニ) 水分濃度 (質量%)

三菱化学(株)製、カールフィッシャー微量水分測定装置(CA-05型)を用い、水分濃度を求めた。

【0024】実施例1~2、比較例1

〔スラリー溶液調製〕 2 L のステンレス製の容器にメタキシリレンジアミン（純度：99.70質量%）546.44 g（4モル）を秤量後仕込み、窒素を流通させながら攪拌しオイルバス中で加熱し系内を所定温度に昇温した。アジピン酸（純度：99.85質量%、水分含有濃度：0.15質量%）585.44 g（4モル）を秤量後、ステンレス製の容器に3分間で添加し、オイルバスの設定温度を変更せずステンレス製の容器を浸漬しつつ30分攪拌した。また、アジピン酸添加終了後2分後に少量サンプリングし、系内の水分濃度を測定した。スラリー溶液調整条件およびそのときの状況を表1に示す。

*【0025】〔ポリアミド製造〕得られたメタキシリレンジアミンとアジピン酸から成るスラリー溶液を、ノーベントタイプの20mmφの2軸押出し機に窒素流通下連続的に供給し、次に常圧下に保たれたベント開口部を有する20mmφの単軸押出し機に供給した。2軸押出し機のスクリー回転方法は同方向であり、2軸押出し機および単軸押出し機とも、スクリーのL/Dは25である。押出し条件および得られたポリアミドの末端基濃度から求めたモルバランスおよび数平均分子量を表1に示す。

【0026】

表1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ジアミンの温度	22	80	80	90
水分濃度（質量%）	0.35	0.34	0.72	0.34
スラリー調整状況（アジピン酸添加終了30分後）				
系内の最高温度（℃）	57	80	179	170
攪拌の状況	良好	良好	不能	不能
系内の状況	スラリー	スラリー	塊状	塊状
縮合水の発生	無し	無し	有り	有り
押出し条件				
ポリアミド温度（℃）	250	250	—	—
総滞留時間（分）	6	12	—	—
ポリアミドの性状				
MXDA/AA（モル）	0.990	0.992	—	—
数平均分子量	2890	4210	—	—

表1の略号 MXDA：メタキシリレンジアミン

AA：アジピン酸

【0027】表1から明らかな様にメタキシリレンジアミンとアジピン酸を80℃を超える温度で、混合すると、ナイロン塩生成反応に伴う中和熱による系内温度の急激な上昇が認められ、それに伴いアミド化反応が進行し縮合水が発生する。また、攪拌も著しく困難となり、系内は塊状となり均一相を保てなくなる。また、80℃以下であっても系内の水分が0.7質量%を超えると、均一なスラリー溶液は調整できなくなる。また、メタキシリレンジアミン／アジピン酸から成るスラリー溶液を供給原料とした押出し物は、重合が進んだポリアミドである事が確認され、スラリー溶液のモルバランス（ジアミン成分／ジカルボン酸成分：1.000）をほぼ達成した。

※【0028】実施例3、比較例3

本発明により得られたメタキシリレンジアミン／パラキシリレンジアミン／アジピン酸：70/30/100（モル%）から成るスラリー溶液を、上述の2軸押出し機に連続的に供給し、次いで気液分離槽に導いた。得られたポリアミドの末端基濃度から求めたモルバランスおよび数平均分子量を表2に示す。本発明により得られたスラリー溶液を供給原料とした押出し物は、重合が進んでいる事が確認され、数平均分子量が1000以上のとき仕込んだスラリー溶液のモルバランス（ジアミン成分／ジカルボン酸成分：1.000）をほぼ達成した。

【0029】

表2

	実施例3	比較例3
押出し条件		
ポリアミド温度（℃）	260	240
滞留時間（分）	12	3
ポリアミドの性状		
モルバランス（XDA/AA）	0.993	0.978
数平均分子量	4550	810

表2の略号

XDA:キシレンジアミン

AA:アジピン酸

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB02 DB03 EA05
EA06 EA07 EA08 EA16 EA17
EB06 EB08 EB09 EB36 EB37
EB46 EC07 EC08 EC14 EC47
FA03 FB03 FB05 FC03 FC05
GB01 GB02 GB03 GB04 GB05
GB11 GB16 GC03 GC04 GD05
GE16 JB01